

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050140

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP
Number: 04100246.0
Filing date: 23 January 2004 (23.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 25 February 2005 (25.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

Europäisches
PatentamtEuropean
Patent OfficeOffice européen
des brevets

EPO - DG 1

17. 01. 2005

(76)

Bescheinigung Certificate Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

04100246.0

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Anmeldung Nr:
Application no.: 04100246.0
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 23.01.04
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Verfahren zur Herstellung von staubarmen Granulaten aus Polymeradditiven

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State>Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08K/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Verfahren zur Herstellung von staubarmen Granulaten aus Polymeradditiven

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines staubarmen Granulats aus Polymeradditiven.

- Organische Polymere, insbesondere Polyolefine, erfordern im allgemeinen den Zusatz von
- 5 Additiven, um eine Verarbeitung zu ermöglichen und die Gebrauchseigenschaften möglichst lange zu erhalten. Zu schädigenden Einflüssen für organische Polymere gehören neben Licht und Wärme auch Reste von Katalysatoren, die bei der Herstellung verwendet worden sind. Der Stand der Technik beschreibt eine Vielzahl von Substanzklassen, die als Additive und Stabilisatoren verwendet werden können. Aufgrund komplexer Vorgänge, die nicht alle
- 10 im Detail aufgeklärt worden sind und zum Abbau von organischen Polymeren führen, werden häufig Gemische aus einer Vielzahl von Additiven verwendet.

Im allgemeinen liegen die Additive und Additivgemische in Pulverform vor, welche nachteilig sein kann, wozu beispielsweise Staubentwicklung, Abtrennungsneigung und Dosierungsprobleme gehören. Daher besteht ein Bedarf an kommerziellen Darreichungsformen, die

15 nicht mit diesen Nachteilen behaftet sind. Bekannt sind beispielsweise Agglomérationsverfahren, z.B. in wässriger Phase, gegebenenfalls unter Verwendung eines Dispergiermittels, Mischverfahren mit Bindemitteln oder Kompaktierung unter Verwendung einer Pelletpresse.

In vielen Fällen sind die erhaltenen gewerblichen Darreichungsformen mängelbehaftet. Sie enthalten häufig Wasser oder Bindemittel, welche für das Einarbeiten in organische Polymere nachteilig sind. Somit besteht ein Bedürfnis nach granulatförmigen Additivgemischen mit guten Gebrauchseigenschaften, die wenig oder gar kein Bindemittel enthalten. Außerdem müssen granulatförmige Additivgemische zunehmend relevanten ökologischen Kriterien genügen, z.B. geringe Staubentwicklung, Materialersparnis durch Wegfall des Bindemittels usw..

- 25 In der U.S. Patentschrift 5 240 642 ist ein Verfahren zur Herstellung granulierter Formen von Additiven zur Neutralisation von organischen und anorganischen Säuren und von Tetrakis-[3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxymethyl]-methan beschrieben. Dieses Verfahren wird in Gegenwart des letztgenannten Materials in geschmolzenem Zustand durchgeführt, wobei man dieses Material in homogener Weise in der gesamten pulvertümlichen
- 30 Masse des Säureneutralisationsmittels verteilt, die Masse extrudiert, die extrudierten Stränge abkühl und anschließend Granulate bildet. Die so erhältlichen Granulate sind allerdings mängelbehaftet, indem diese erhebliche Staubmengen emittieren.

In der Europäischen Patentanmeldung Nr. 719 824 ist ein Verfahren zur Herstellung von staubarmen Calciumstearat-Granulaten beschrieben und zwar durch Erwärmung von Calci-

umstearat bzw. einem Additivgemisch aus Calciumstearat mit weiteren Polymeradditiven, Extrusion durch eine mit Düsen oder Löchern versehene Platte, wobei der Düsen- oder Lochdurchmesser 1,0 bis 10,0 mm beträgt, und anschließendes, direktes Bilden des Granulats aus dem erhaltenen Extrudat, während sich dieses noch in plastischem Zustand befindet

5 (sog. Heißabschlag/ hot cut).

Dieses Verfahren ist ebenfalls nachteilig, da für das Extrudieren die Viskosität der Produktmasse durch Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr so niedrig eingestellt werden muss, dass die Produktmasse beim Passieren der Öffnungen noch plastisch bleibt. Dies ist insbesondere bei Additivgemischen, welche zum Aushärten neigen, kritisch. Andererseits ist für das

10 Schneiden der Produktstränge bei der Granulatbildung eine hohe Viskosität erforderlich, um das Verkleben der Produktmasse an der Schneidevorrichtung zu verhindern. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem verbesserten Verfahren, welches die Granulatbildung unabhängig von der Extrusion in einem Folgeschritt ermöglicht.

Der vorliegenden Erfindung liegt ein Verfahren zugrunde, bei dem für die Extrusion nur wenige oder nur eine Öffnung erforderlich sind und man die Granulate in einem Folgeschritt bildet.

Das Prinzip des erfinderischen Verfahrens besteht darin, dass der Extruder nur mit wenigen Öffnungen, vorzugsweise nur mit einer Öffnung (Loch oder Schlitz) versehen ist. Die austretende vorgeformte plastische Masse wird anschließend mit einem Walzenpaar (Kalande) auf die erforderliche Granulatstärke ausgewalzt, auf ein Kühlband gelegt und weiterbefördert. Daran anschließend wird in diesen Patenteppich mit Formwalzen die Granulatgröße eingeprägt. Die Bandunterseite wird gekühlt, um die plastische Masse auszuhärten. Am Bandende wird der geprägte, ausgehärtete Patenteppich in grobe Stücke vorgebrochen, die anschließend in einem Siebgranulatohr zu Einzelgranulaten gebrochen werden.

25 Gegenstand der Erfindung ist ein technisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines staubarmen Granulats von Polymeradditiven oder Polymeradditivgemischen (Blends), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die granulatbildenden Polymeradditive vermischt, die Mischung in eine formbare Masse überführt und durch eine Öffnung presst, die vorgeformte strangförmige ausgepresste Masse abkühlt und in noch formbaren Zustand 30 durch Walzen, Prägen, Abkühlen und Brechen zu Granulaten ausformt.

Die nach diesem Verfahren herstellbaren Granulate sind gleichmäßig geformt und zeichnen sich durch hervorragende technische Eigenschaften für ihre Weiterverarbeitung aus, insbesondere vorteilhafte Schüttguteigenschaften, z. B. einstellbare Korngröße von 1,0 bis 10,0 mm, lose Schüttdichte von mehr als 400 g/l, gute Fliessfähigkeit, z. B. Rieselzeiten von

2 bis 40 sec (gemäß DIN 53492 durch Messung von t_{R15} und t_{R25} , Messung der Rieselzeit bei Verwendung eines Trichters mit definierter Auslauföffnung, z.B. 15 und 25 mm), Schüttwinkel des Rieselgutes von 30-40° gemäß ISO 4324 (DIN ISO 4324), weitgehende Abriebbeständigkeit und Staubfreiheit, z.B. sehr geringe Staubmengen im Heubachtest, sowie

5 gute Lagerbeständigkeit. Man kann sie daher den zu stabilisierenden organischen Polymeren gut zudosieren.

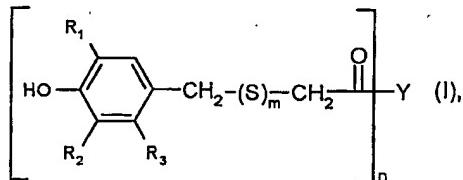
Bei der Herstellung von Granulaten ist Staubarmut ein wichtiges Kriterium. Diese lässt sich nach dem sogenannten Heubach-Test in einem Versuchsaufbau bestimmen, der Praxisbedingungen ähnlich ist, wobei das Testmaterial in Bewegung gehalten wird, um die Staubbildungstendenz aufgrund von Staubemissionen durch Abrieb zu ermitteln. Die Testvorrichtung wird von der Fa. Heubach Engineering, Langelsheim (DE) hergestellt. Dabei wird das Testmaterial (Probengewicht 50g) mit 30 Upm (Umdrehungen pro Minute), entsprechend einer Umfangsgeschwindigkeit von ca. 19 cm/sec, 5 Minuten lang in einer Stauberzeugungsanlage mit einem Fassungsvermögen von 2,5 l, indem drei Schikanen in Drehrichtung mit einem

10 Winkel von 45° zur Gehäusewand angeordnet sind, bewegt, während ein Luftstrom von 0,32 l/sec. die Feingutkomponente auf einem Filter abscheidet. Der auf diese Weise bestimmte Feingutanteil übersteigt vorzugsweise nicht den Wert von 0,1 Gew-%.

15

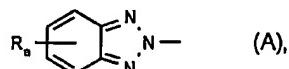
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung vermischt man als granulatbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive der Formel:

20



, worin unabhängig voneinander einer von R₁ und R₂ Wasserstoff, einen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₁₈Alkyl, Phenyl, (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl, (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl-C₁-C₃alkyl, C₅-C₁₂Cycloalkyl und (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃C₅-C₁₂cycloalkyl oder eine Gruppe der Teilformel

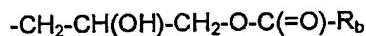
25



bedeuten, worin R_a Wasserstoff oder einen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄Alkyl, Halogen und Sulfo darstellt;

und der andere einen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₁₈Alkyl, Phenyl, (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl, (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl-C₁-C₃alkyl, C₅-C₁₂Cycloalkyl und (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃C₅-C₁₂cycloalkyl oder eine Gruppe der Teilformel (A) mit den für R_a genannten Bedeutungen darstellt;

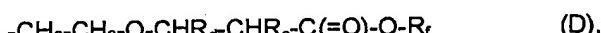
- 5 R₃ Wasserstoff oder Methyl;
m die Zahlen null oder 1; und
n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten; wobei,
wenn n die Zahl 1 bedeutet,
bedeuten m null oder 1 und Y
10 die monovalenten Substituenten -O-Y₁ oder -N(-Y₂)₂, worin
Y₁ C₅-C₄₅Alkyl, C₃-C₄₅Alkyl unterbrochen durch mindestens ein Sauerstoffatom,
C₅-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₁₂Alkenyl,
einen Substituenten der Teilformel



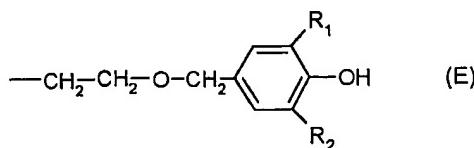
- 15 mit den Bedeutungen Wasserstoff, C₁-C₈Alkyl, C₃-C₅Alkenyl oder Benzyl für R_b,
einen Substituenten der Teilformel



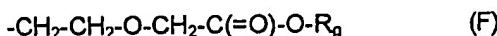
- 20 mit den Bedeutungen Wasserstoff, C₁-C₂₄Alkyl, C₅-C₁₂Cycloalkyl oder Phenyl für R_c, einen Substituenten der Teilformel



mit den Bedeutungen Wasserstoff oder Methyl für einen von R_d und R_e und Methyl für den anderen und Wasserstoff oder C₁-C₂₄Alkyl für R_f,
einen Substituenten der Teilformel



- 25 mit den weiter vorn für R₁ und R₂ genannten Bedeutungen
oder einen Substituenten der Teilformel



mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C₁-C₂₄Alkyl für R_g; und

Y₂ Hydroxy-C₂-C₄alkyl bedeuten; oder,

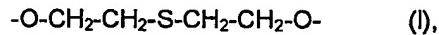
wenn n die Zahl 2 bedeutet,

bedeuten m null und Y eine bivalente Gruppe der Teilformeln

mit der Bedeutung ganze Zahl von 2 bis 20 für x,



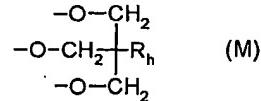
mit der Bedeutung ganze Zahl von 1 bis 30 für y,



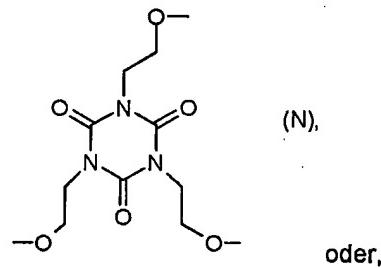
- 10 -O-CH₂-CH=CH-CH₂-O- (K) oder
 -NH-(CH₂)_{*z*}-NH- (L)

mit der Bedeutung null oder ganze Zahl von zwei bis zehn für z; oder,

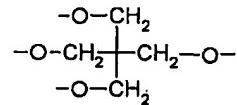
wenn n die Zahl 3 bedeutet, bedeuten m null und Y die trivalenten Gruppen der Teilformeln



- 15 mit den Bedeutungen C₁-C₂₄Alkyl oder Phenyl für R_h oder

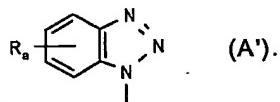


wenn n die Zahl 4 bedeutet, bedeuten m null und Y die tetravalente Gruppe der Teilformel

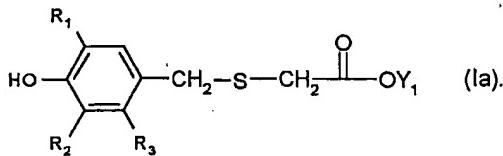


- Die in der Beschreibung der vorliegenden Erfindung definierten Alkylgruppen verschiedener Kettenlänge umfassen lineare oder, wo möglich, verzweigte Kohlenwasserstoffreste, insbesondere C₁-C₉Alkyl, z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, n-Pentyl, Neo-

- pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Heptyl, 3-Heptyl,
1-Methylhexyl, Isoheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl,
n-Nonyl oder 1,1,3-Trimethylhexyl, ferner C₁₀-C₄₅Alkyl, insbesondere geradkettiges
5 C₁₀-C₄₅Alkyl, z.B. n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, Icosyl, Heni-
cosyl, Docosyl oder Triacontyl, oder verzweigtes C₁₀-C₂₂Alkyl, z.B. 1,1,3-Trimethylhexyl, 1-
Methylundecyl, 2-n-Butyl-n-octyl, Isotridecyl, 2-n-Hexyl-n-decyl oder 2-n-Octyl-n-dodecyl,
oder höhere Homologe davon.
- (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl ist z.B. 2- oder 4-Tolyl, 2,5- oder 2,6-Xylyl, Mesityl, 2- oder
4-Ethylphenyl, 2,4- oder 2,6-Diethylphenyl, 4-Cumenyl, 2-tert-Butyl-6-methylphenyl oder
10 2,6-bis-tert-Butyl.
- Phenyl-C₁-C₃alkyl ist z.B. Phenyl gebunden an C₁-C₃Alkyl in 1-, 2- oder 3-Position; z.B.
2-Phenylethyl, insbesondere Benzyl.
- (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl-C₁-C₃alkyl ist einer der weiter vorn definierten (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl-
Reste gebunden an C₁-C₃Alkyl in 1-, 2- oder 3-Position, z.B. 2-tert-Butyl-6-methylbenzyl oder
15 2,6-bis-tert-Butylphenyl.
- C₅-C₁₂Cycloalkyl ist z.B. Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
- (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃C₅-C₁₂cycloalkyl ist eine der weiter vorn definierten C₅-C₁₂Cycloalkyl-Gruppen
substituiert durch 1-3 C₁-C₄Alkyl, z.B. 2- oder 4-Methylcyclohexyl, 2,6-Dimethylcyclohexyl,
2,4,6-Trimethylcyclohexyl oder 4-tert-Butylcyclohexyl.
- 20 Alkenyl ist z.B. Vinyl, Allyl, 2-Butenyl, Methallyl, 2- oder 3-Hexenyl, oder 3- oder 5-Decenyl.
- Die weiter vorn definierte Partialformel (A) umfasst außerdem folgendes Stellungsisomere:



- R_a mit der Bedeutung Halogen ist Brom oder Iod, insbesondere Chlor.
- In einer Verbindung (I) bedeutet der Index m null oder eins. Wenn m null bedeutet, definiert
25 dies die direkte Bindung. Gemäss einer weiteren Ausführungsform bedeuten die Indizes m
und n die Zahl 1. Y stellt dann die monovalente Gruppe -O-Y₁ dar. Solche Verbindungen (I)
entsprechen der Formel:

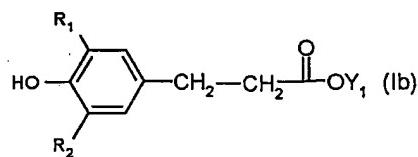


- Y₁ mit der Bedeutung C₃-C₄₅Alkyl unterbrochen durch mindestens ein -O- Heteroatom umfasst die weiter vorn erwähnten C₃-C₄₅ Alkylgruppen, insbesondere 2-Methoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Methoxybutyl, 2-Ethoxyethyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxybutyl, 2-n-Propoxyethyl, 2- oder 3-n-Propoxypropyl, 2-, 3- oder 4-n-Propoxybutyl, 2-Isopropoxyethyl, 2- oder 3-Isopropoxypropyl, 2-, 3- oder 4-Isopropoxybutyl, 2-n-Butoxyethyl, 2- oder 3-n-Butoxypropyl, 2-, 3- oder 4-n-Butoxybutyl, 2-tert-Butoxyethyl, 2- oder 3-tert-Butoxypropyl, 2-, 3- oder 4-tert-Butoxybutyl und höhere Homologe davon, insbesondere lineares C₅-C₁₈Alkyl substituiert durch Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy oder tert-Butoxy.

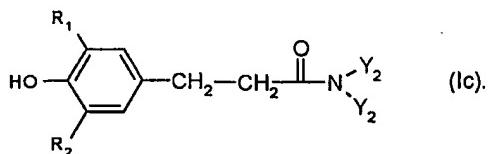
R_b in einer Gruppe der Partialformel (A) ist vorzugsweise Wasserstoff, Allyl, Methallyl oder Benzyl.

R_c in einer Gruppe der Partialformel (C) ist vorzugsweise Wasserstoff oder C₁-C₄Alkyl.

- Y₂ mit der Bedeutung Hydroxy-C₂-C₄alkyl ist vorzugsweise 2-Hydroxyethyl.
- 15 Eine besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen (I), worin m null bedeutet und die direkte Bindung definiert und n eins ist, entspricht den allgemeinen Formeln:

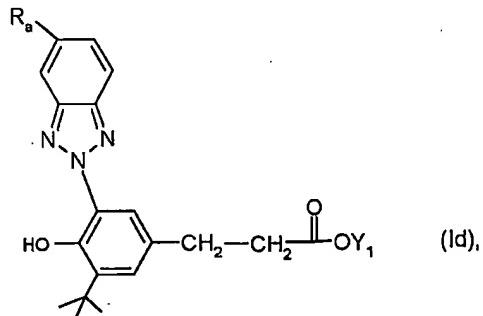


und



- In diesen Verbindungen bedeutet einer von R₁ und R₂ Methyl oder tert-Butyl und der andere von R₁ und R₂ tert-Butyl, Y₁ bedeutet geradkettiges oder verzweigtes C₁₀-C₂₂Alkyl und Y₂ 2-Hydroxyethyl.

Eine weitere besonders bevorzugte Gruppe von Verbindungen (I), worin m null bedeutet und die direkte Bindung definiert und n eins ist, entspricht der allgemeinen Formel

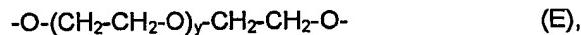


worin R_a Wasserstoff oder Chlor und Y_1 geradkettiges oder verzweigtes C_{10} - C_{22} Alkyl bedeuten.

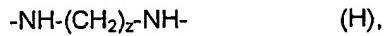
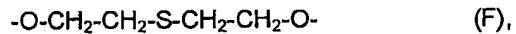
- 5 Gemäss einer bevorzugten weiteren Ausführungsform vermischt man als granulatbildende Polymeradditive phenolischer Polymeradditive (I), worin n die Zahl 2 und m null bedeuten. Y stellt bivalente Substituenten dar aus der Gruppe



worin x eine ganze Zahl von 2 bis 20 bedeutet,

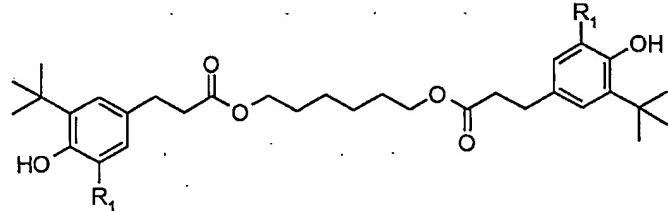


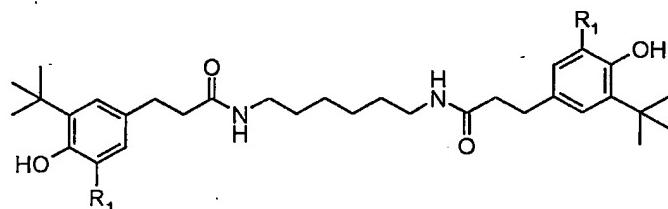
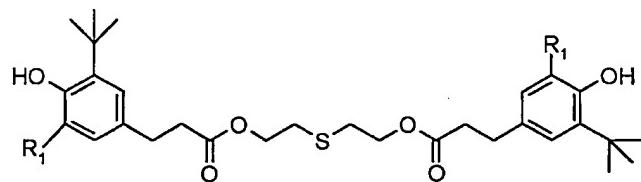
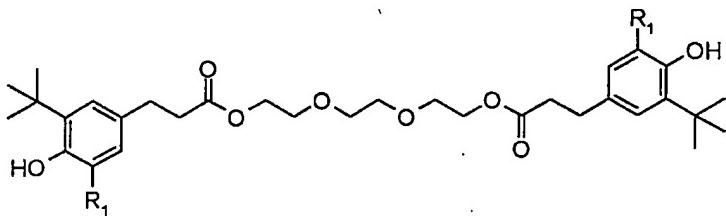
- 10 worin y eine ganze Zahl von 1 bis 30 bedeutet,



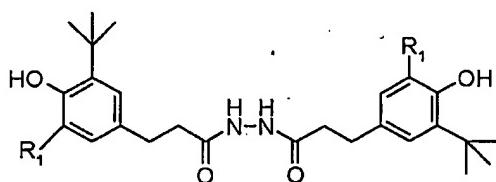
worin z null oder eine ganze Zahl von 2 bis 10 bedeutet.

- 15 Bevorzugte Verbindungen entsprechen den Formeln



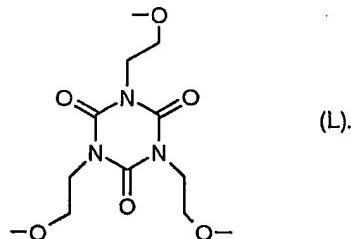


und

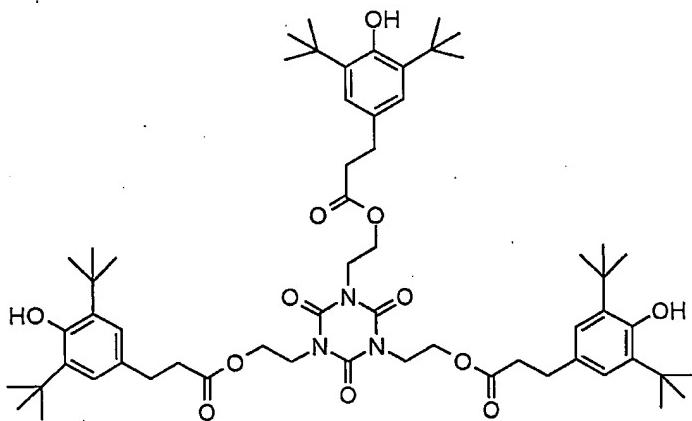


- 5 worin R_1 Wasserstoff oder tert-Butyl bedeutet.

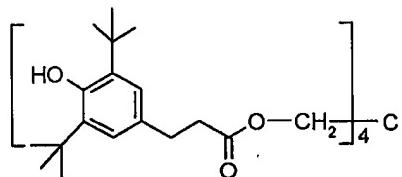
Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft die Herstellung von Verbindungen (I), worin n die Zahl 3, m null und Y die trivale Gruppe



bedeutet. Eine solche Verbindung entspricht der Formel

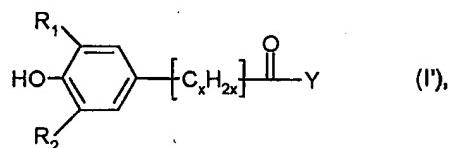


Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft die Herstellung von Verbindungen (I), worin n die Zahl 4 und m null bedeutet. Eine solche Verbindung entspricht der Formel

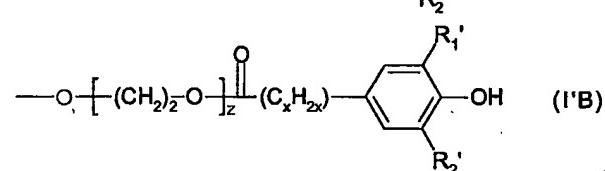
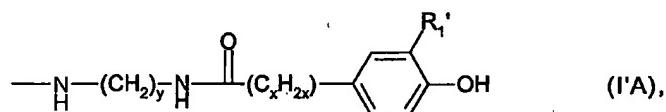


- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung vermischt man als granulatbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive (I), worin einer von R₁ und R₂ Methyl, tert-Butyl oder die Gruppe (A) darstellt, worin R_a Wasserstoff oder Chlor bedeutet, und der andere von R₁ und R₂ tert-Butyl;
R₃ Wasserstoff;
- 10 m null oder die Zahl 1; und
n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten; wobei, wenn
n die Zahl 1 bedeutet, m null oder die Zahl 1, und Y die monovalenten Gruppen -O-Y₁ oder -N(-Y₂)₂ bedeuten oder
n die Zahl 2 bedeutet, m null und Y die bivalenten Gruppen der Partialformeln (D), (E), (F), (G) oder (H) bedeuten; oder
- 15 n die Zahl 3 bedeutet, m null, und Y die trivalente Gruppen der Partialformeln (K) und (L) bedeuten; oder
n die Zahl 4 bedeutet und m null und Y die tetravalente Gruppe der Partialformel (M).

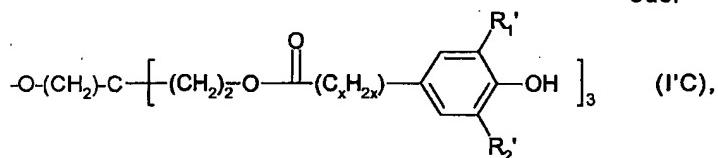
Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform vermischt man als granulatbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive der Formel:



- worin unabhängig voneinander einer von R₁ und R₂ Wasserstoff oder C₁-C₄alkyl und der andere C₃-C₄alkyl; x null (direkte Bindung) oder eine ganze Zahl von ein bis drei; und Y C₈-C₂₂Alkoxy oder Gruppen der Partialformeln
- 5



oder



- 10 bedeuten, worin unabhängig voneinander einer von R₁' und R₂' Wasserstoff oder C₁-C₄Alkyl und der andere C₃-C₄Alkyl; x null (direkte Bindung) oder eine ganze Zahl von eins bis drei; y eine ganze Zahl von zwei bis zehn und z eine ganze Zahl von zwei bis sechs bedeuten.

Folgende weitere Polymeradditive können mit den weiter vorn beschriebenen granulatbildenden phenolischen Polymeradditiven zu sogenannten Blends vermischt sein:

- 15 1. Antioxidanzien

- 1.1 Alkylierte Monophenole, z.B. 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol, 2-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-n-Butylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-isoButylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α,α -Methylenecyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-t-butyl-4-methoxymethylphenol, geradkettige oder verzweigte Nonylphenole; z.B. 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Mischungen davon.
- 20

1.2 Alkylthiomethylphenole, z.B. 2,4-Dioctylthiomethyl-6-t-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3 Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z.B. 2,6-Di-t-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-t-butylhydrochinon, 2,5-Di-t-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-t-butylhydrochinon, 2,5-Di-t-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenylstearat, bis(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4 Tocopherole, z.B. α -, β -, γ oder δ -Tocopherole und Mischungen davon (Vitamin E).

1.5 Hydroxylierte Thiodiphenylether, z.B. 2,2'-Thio-bis(6-t-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-t-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-t-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-bis(2,6-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

1.6 Alkylen-bis-phenole, z.B. 2,2'-Methylen-bis(6-t-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-t-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis(4,6-di-t-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(4,6-di-t-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis(6-t-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis[6-(α -methylbenzyl)4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis[6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-t-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis(6-t-butyl-2-methylphenol), 1,1-bis(5-t-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-bis(3-t-Butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-tris(5-t-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-bis(5-t-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptopbutan, Ethylenglycol-bis[3,3-bis(3'-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate], bis(3-t-Butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, bis[2-(3'-t-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-t-butyl-4-methylphenyl]terephthalat, 1,1-bis(3,5-Dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-bis(5-t-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptopbutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.

1.7 O-, N- und S-Benzyl-Verbindungen, z.B. 3,5,3',5'-Tetra-t-butyl-4,4'-dihydroxydibenzyl-ether, Octadecyl 4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl 4-hydroxy-3,5-di-t-butylbenzylmercaptoacetat, tris(3,5-di-t-Butyl-4-hydroxybenzyl)amin, bis(4-t-Butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalat, bis(3,5-di-t-Butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.

1.8 Hydroxybenzylierte Malonate, z.B. Dioctadecyl 2,2-bis(3,5-di-t-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Dioctadecyl 2-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonat, Didodecyl mer-

captoethyl-2,2-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylButyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.

- 5 1.9 Aromatische Hydroxybenzyl-Verbindungen, z.B. 1,3,5-tris(3,5-di-t-Butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-bis(3,5-di-t-Butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.
- 10 1.10 Triazinverbindungen, z.B. 2,4-Bisoctylmercapto-6-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-tris(4-t-Butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-tris(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.
- 15 1.11 Benzylphosphonate, z.B. Dimethyl-2,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-t-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Calciumsalz des Monoethylesters der 3,5-Di-t-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure.
- 20 1.12 Acylaminophenole, z.B. 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid, Octyl-N-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamat.
- 25 1.13 Ascorbinsäure (Vitamin C).
- 30 1.14 Aminische Antioxidanzien, z.B. N,N'-Diisopropyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylenediamin, N,N'-bis(1,4-Dimethyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-bis(1-Ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylenediamin, N,N'-bis(1-Methylheptyl)-p-phenylenediamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylenediamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamin, N,N'-Di-(2-naphthyl)-p-phenylenediamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin, 4-(p-Toluolsulphonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-Butyl-p-phenylenediamin, diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-t-Octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z.B. p,p'-di-t-Octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-nonenoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Di-(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-di-t-Butyl-4-dimethylamino-methylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Diphenylaminopropan, o-Tolylbiguanid, Di-[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, t-octyliertes N-

phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten t-Butyl-/t-Octyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyl-diphenylaminen, Gemische aus mono- und dialkylierten t-Butyl-diphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, Phenothiazine, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten t-Butyl-/t-Octylphenothiazinen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten t-Octyl-phenothiazinen, N-Allylphenothiazine, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4-diaminobut-2-en, N,N-bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)hexamethylendiamin, bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

1.15 Polyphenolische Antioxidanzien, z.B. Derivate von p-Cresol und Dicyclopentadien, z.B.
®WINGSTAY L (Goodyear), CAS-No. 68610-51-5.

2. UV-Absorber und Lichtstabilisatoren

2.1 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphe-
nyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-
Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-
phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(
2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzo-
triazol, 2-(3',5'-bis(α,α -Dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-
hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-
ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-
hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-
hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-
octyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbo-
nylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzo-
triazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol,
2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Umeste-
rungprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzo-
triazol mit Polyethylenglycol 300; R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂- $\frac{1}{2}$, wobei R 3'-tert-Bu-
tyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl bedeutet, 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α -dimethylben-
zyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetra-
methylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazol.

2.2 2-Hydroxybenzophenone, z.B. die 4-Hydroxy, 4-Methoxy, 4-Octyloxy, 4-Decyloxy, 4-Dodecyloxy, 4-Benzylxy, 4,2',4'-Trihydroxy oder 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate.

2.3 Benzoësäureester, z.B. 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-Butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzoat.

2.4 Acrylate, z.B. Ethyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat oder Isooctyl- α -cyano- β,β -diphenyl acrylat, Methyl- α -carbomethoxycinnamat, Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat oder Butyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Methyl- α -carbomethoxy-p-methoxycinnamat und N-(α -carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.

2.5 Nickelverbindungen, z.B. Nickelkomplexe von 2,2'-Thio-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], z.B. der 1:1- oder 1:2-Complex, gegebenenfalls mit weiteren Liganden, z.B. n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von Monoalkylestern, z.B. Methyl- oder Ethylestern, 4-Hydroxy-3,5-di-t-butylbenzylphosphonsäure, Nickelkomplexe von Ketoximen, z.B. 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoximen oder Nickelkomplexe of 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, gegebenenfalls mit weiteren Liganden.

2.6 Sogenannte sterisch gehinderte Amine, z.B. bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl) sebacat, bis(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl)succinat, bis(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-4-yl)sebacat, bis(1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat, bis(1,2,2,6,6-Penta-methylpiperidyl)-n-butyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensat aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das lineare oder cyclische Kondensat von N,N'-bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-t-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, tris(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)nitri-lotriacetat, tetrakis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethan-diy)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stea-ryloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, bis(1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(hy-droxy-3,5-di-t-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decan-2,4-dion, bis(1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, bis(1-Octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, das lineare oder cyclische Kondensat aus N,N'-bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat aus 2-Chlor-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-bis(3-Aminopropylamino)ethan, das Kondensat aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-bis(3-Aminopro-

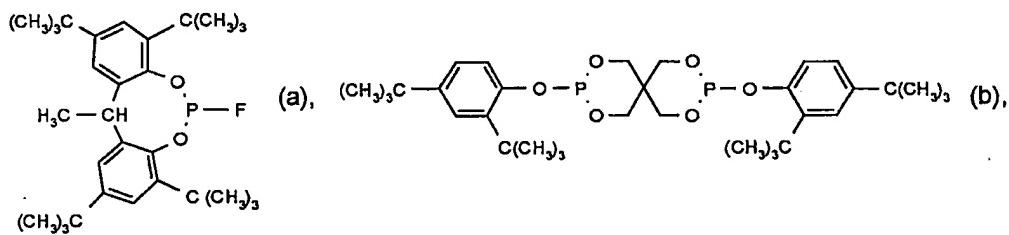
5 pylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, ein Gemisch aus 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, das Kondensat aus N,N'-bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat aus 1,2-bis(3-Aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-Triazin und 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS No. 136504-96-6); N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan,
10 das Reaktionsprodukt aus 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-bis(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyloxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)ether, N,N'-bis-Formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin, der Diester of 4-Methoxymethylene malonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan, das Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid- α -olefin-Copolymer und 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.
15

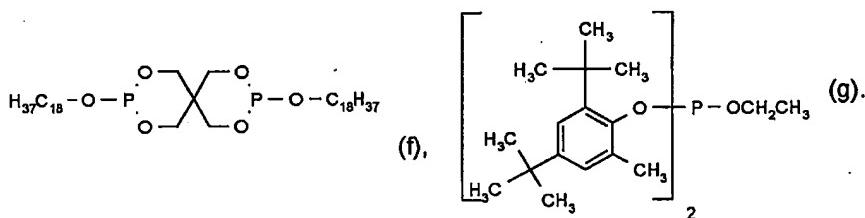
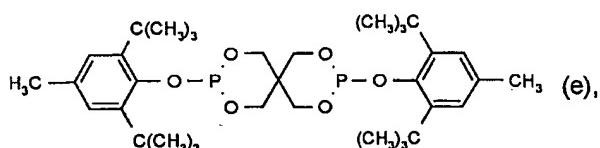
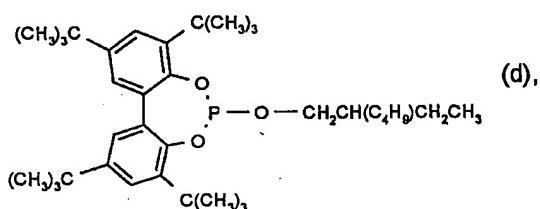
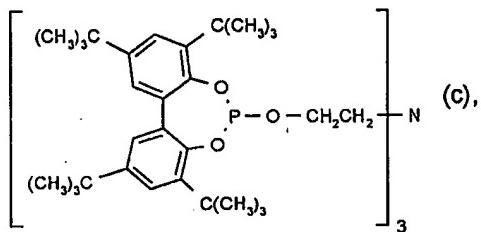
2.7 Oxalamide, z.B. 4,4'-Diocetylxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Diocetylxy-5,5'-di-t-butylxanilid, 2,2'-Didodecylxy-5,5'-di-t-butylxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-bis(3-Dimethylaminopropyl)oxalamid, 2-Ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyloxanilid und das Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-t-butylxanilid und Gemische aus o- und p-Methoxy- und o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

2.8 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, z.B. 2,4,6-tris(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-bis(2-Hydroxy-4-propoxyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butoxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy)-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecylxy/tridecylxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecylxy-propoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris[2-Hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-

(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-{2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-Hydroxypropyloxy]phenyl}-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

- 5 3. Metalldesaktivatoren, z.B., N,N'-Diphenyloxalamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-bis(Salicyloyl)hydrazin, N,N'-bis(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, bis(Benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacoylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacetyladiopoyldihydrazid, N,N'-bis(Salicyloyl)oxalyldihydrazid, N,N'-bis(Salicyloyl)thiopropionyldihydrazid.
- 10 4. Phosphite, Phosphine und Phosphonite, z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Trisnonylphenylphosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Trimethylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Triphenylphosphin, Distearylpentaerythritol-diphosphit, tris(2,4-Di-t-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, bis(2,4-Di-t-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, bis(2,6-Di-t-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bisisodecyloxpentaerythritoldiphosphit, bis(2,4,6-Tri-t-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbitantriporphit, tetrakis(2,4-Di-t-butylphenyl)4,4'-biphenylenediphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-t-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-t-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, bis(2,4-Di-t-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, bis(2,4-Di-t-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 2,2',2"-Nitrilo[triethyltris(3,3',5,5"-tetra-t-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-t-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl) phosphit.
- 15 Besonders bevorzugt sind folgende Phosphite:
- 20 tris(2,4-Di-t-butylphenyl)phosphit (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals), Trisnonylphenylphosphit und die Phosphite mit den Strukturformeln (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g):





5. Hydroxylamine, z.B. N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin aus hydrierten Talgfettsäureaminen.
10. 6. Nitrone, z.B. N-Benzyl- α -phenylnitron, N-ethyl- α -methylnitron, N-Octyl- α -heptylnitron, N-Lauryl- α -undecylnitron, N-Tetradecyl- α -tridecylnitron, N-Hexadecyl- α -pentadecylnitron, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron, N-hexadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -pentadecylnitron, N-Heptadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -hexadecylnitron und Nitron aus N,N-Dialkylhydroxylaminen von hydrierten Talgfettsäureaminen.
15. 7. Thiosynergisten, z.B. Dilauryl- oder Distearylthiodipropionat.

8. Peroxidfänger, z.B. Ester der β -Thiodipropionsäure, z.B. die Lauryl, Stearyl, Myristyl oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazole, das Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdi-butylthiocarbamat, Dioctadecyldisulphid, Pentaerythritol-tetrakis - (β -dodecylmercapto)propionat.
- 5 9. Polyamid-Stabilisatoren, z.B. die Kupfersalze kombiniert mit Iodiden und/oder Phosphor-Verbindungen und Salze von zweiwertigem Mangan.
- 10 10. Basische Costabilisatoren, z.B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoffderivative, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von höheren Fettsäuren, z.B. Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat oder -stearat, Natriumricinoleat, Kaliumpalmitat, Antimon- oder Zinkpyrocatecholat.
- 15 11. Nucleisierungsmittel, z.B. Anorganische Füllstoffe, z.B. Talkum, Metalloxide, z.B. Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate vorzugsweise von Erdalkalimetallen, organische Säuren, z.B. Mono- oder Polycarbonsäuren und ihre Salze, z.B. 4-t-Butylbenzoësäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Benzoat sowie polymerische Verbindungen, z.B. ionische Copolymerne (Ionomere).
- 20 12. Benzofuranone und Indolinone, z.B. gemäss U.S. 4,325,863; U.S. 4,338,244; U.S. 5,175,312, U.S. 5,216,052; U.S. 5,252,643; DE-A-4 316 611; DE-A-4 316 622; DE-A-4 316 876; EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on, 5,7-Di-t-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-bis[5,7-Di-t-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-t-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-t-butylbenzofuran-2-on.
- 25 13. Weitere Additive, z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Fliessmittel, Katalysatoren, optische Aufheller, antistatische Mittel oder Treibmittel.
- Das Vermischen der weiter vorn beschriebenen granulatbildenden Additive und Additivgemische erfolgt in an sich bekannter Weise. Geeignet sind beispielsweise sogenannte Ko-Knetter, gleich- und gegenläufige Doppelwellenextruder oder Einwellenextruder, die sich für das Mischen, Kneten, Einarbeiten, Plastifizieren und Homogenisieren thermoplastischer und härtbarer Kunststoffe, zum Dispergieren von Farbstoffen sowie für andere Prozesse in der zäh-plastischen Phase eignen, z.B. Ko-Knetter der Typen K und M, insbesondere Ko-Knetter des Typs PR, welche spezifische Leistungen bis zu 1 KW pro kg verarbeiteter Masse und

- Stunde zulassen. Besonders geeignete Geräte sind Ko-Kneter der Typs PR der Fa. Buss AG, CH-Pratteln, z.B. die Gerätetypen PR 100, 140, 200 oder 300. Nach dem Ko-Kneterprinzip wird die Misch- und Knetarbeit auf eine Vielzahl kleiner Elemente, z.B. Knetzähne und Schneckenflügel verteilt. Je nach Ansatz arbeitet man kontinuierlich oder diskontinuierlich.
- 5 Für den kontinuierlichen Betrieb ist eine gleichmäßige Materialzufuhr von Bedeutung, welche über Dosiergeräte für Flüssigkeiten, Schmelzen oder pulverförmige bis pastöse Stoffe erfolgen kann.
- Das Überführen der Mischung in eine formbare Masse erfolgt vorzugsweise in einem temperierbaren Ko-Kneter, gleich- oder gegenläufigem Doppelwellenextruder oder Einwellenextruder.
- 10 Durch thermische und mechanische(Scherung) Energie werden die Additive gemischt und zu einer formbaren Masse verarbeitet. Gehäuse und Schnecke des Ko-Kneters sind in mehreren Zonen individuell heizbar, z.B. mit Doppelmantelbeheizung. Temperaturbereiche von 20°C bis 300°C sind bevorzugt. Die Einfüllzone wird vorzugsweise gekühlt. Die Auslaufdüse ist individuell geformt und weist wenige Öffnungen auf, vorzugsweise eine Öffnung. Sie kann beispielsweise als Spritzkopf, Band- oder Schlitzdüse, Runddüse oder Schnecken-
- 15 gangdüse geformt sein. Die Öffnungen der Auslaufdüsen haben eine Länge von ca. 40 mm bis ca. 200 mm, eine Breite von ca. 6mm. bis ca. 20 mm. oder bei Runddüsen einen Durchmesser von ca. 20 mm bis ca. 150 mm.
- Die so vorgeformte, strangförmige gepresste Masse liegt beim Austritt aus der Auslaufdüse in einem weiterhin formbaren, nicht starrem Zustand vor, z.B. einem plastischen oder plastisch-kristallinen Zustand. Dabei weist die gepresste Masse eine Viskosität von ca. 1000 bis 20
- 50 000 cPa•sec, vorzugsweise 1000 bis 10 000 cPa•sec, auf. Man kühlst die extrudierte Masse so weit ab, dass diese noch formbar bleibt. Der Abtransport dieser Masse kann über eine Rutschrinne erfolgen, welche mit einem Antihaftblag versehen sein kann.
- 25 Alternativ zu Ko-Knetern verwendet man Schneckenextruder, welche mit einer oder zwei Schnecken versehen sein können (Ein- oder Mehrschneckenextruder, z. B. Doppelschneckenextruder), wobei die Schnecken mit gleichmäßigen oder unterschiedlichen Windungen versehen sein können (Scherelemente und Mischteile). Bevorzugt ist die Verwendung von Ko-Knetern. Es wird auf die in *Handbuch der Kunststoffextrusion, Editors F. Hensen, W.*
- 30 *Knappe, H. Potente, Vol. 1, 1989, Grundlagen, ISBN: 3-446-14339-4, und Vol. 2, 1986, Extrusionsanlagen, ISBN 3-446-14329-7*, beschriebenen Geräte verwiesen. Entsprechende Geräte sind bei den Herstellern Brabender (DE), Werner & Pfleiderer (DE) oder Bühler (CH) erhältlich. Anschließend wird die abgekühlte Masse in noch formbaren Zustand durch Walzen, Prägen, Abkühlen und Brechen zu Granulaten geformt. Beim Walzen wendet man ein
- 35 Walzverfahren an, welches vom sogenannten Kalandrieren abgeleitet und bei der Herstel-

lung von Kunststofffolien bekannt ist. Das herkömmliche Kalandrierverfahren besteht aus der Ausformung von thermoplastischen Massen zu endlosen Bändern durch Durchlauf von mindestens zwei Walzen, sogenannten Quetschwalzen.

Das im Verfahren, der vorliegenden Erfindung, verwendete Prägeverfahren unterscheidet

- 5 sich vom Kalandrierverfahren dadurch, dass die noch plastische, vorgeformte Masse anschließend an das Walzen mit linienförmig geprägten Formwalzen bearbeitet wird. Dadurch wird eine Granulatstruktur eingeprägt, welche als Sollbruchstelle für das Brechen der ausgehärteten Bruchstücke des Produktteppichs benötigt wird.

Der Transport beim Prägen kann auf einem endlosen Stahlband vom Typ Sandvik erfolgen, 10 welches mit einem regelbaren Antrieb versehen und durch Wasserbedünsung an dessen Unterseite kühlbar ist. Das Stahlband kann eine Bandbreite von ca. 200 mm bis ca. 1500 mm und eine wirksame Kühlänge von ca. 2 m bis ca. 16 m aufweisen.

Das Walzen erfolgt durch Durchlauf der vorgeformten, noch plastischen Formmasse durch 2 oder 3 Quetschwalzen, wobei Abstand der Walzen untereinander verstellbar ist und der geringste Abstand die Stärke des Granulats bestimmt. Anschließend wird die so ausgewalzte 15 plastische Formmasse von mindestens einer, vorzugsweise zwei oder drei, Walzen bearbeitet, welche der Formmasse eine Prägestruktur verleihen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Formwalzen diagonale Rillungen in gegensätzlichen Richtungen oder längs- und querlaufenden Rillungen, welche in das noch plastische Formband rhombische oder quadratische Strukturen einprägen.

Es sind mindestens zwei Anordnungen der Quetschwalzen möglich (oberhalb und unterhalb). Bei der Anordnung oberhalb wird das aus der Auslaufdüse austretende plastische Material mittels Transportband nach oben, wobei das Transportband gekühlt oder beheizt werden kann. Bei der Anordnung unterhalb wird das plastische Material nach unten vor die 25 erste Quetschwalze geführt.

Die Quetsch- und Formwalzen lassen sich wie bei üblichen Kalandern anordnen, welche nach Bedarf geheizt oder vorzugsweise gekühlt werden. Die Drehgeschwindigkeit der Walzen ist auf den Pastenstrom abzustimmen (Vermeidung von Verstopfung). Gegenüber dem darunter befindlichen Kühlband sind die Walzen in ihrer Achse mit einer Neigung <90° in der 30 Flussrichtung angebracht. Die Walzen können außerdem mit einer Antihaftbeschichtung versehen sein.

Das geprägte Produktband lässt man auf einem Kühlband aushärten und am Ende des Bandes mit einer weiteren Walze in grobe Stücke zerbrechen. Diese Bruchstücke werden in einem Siebgranulator, z.B. Frewitt, Typ GLA-ORV-0215 (Sieb 4 mm) entlang der Prägelinien in

Granulate gebrochen. Die Maschenweite des Siebes ist der Granulatgröße angepasst. Anschließend wird der Feinanteil oder feinere Bruchware abgesiebt und vom Granulat abgesondert.

- Alternativ zum Siebgranulator kann man die entlang der Prägelinien gebildeten Bruchstücke
5 in einem Walzenbrecher oder einer Walzenmühle zu Granulaten gewünschter Größe zerkleinern. Möglich ist auch eine Kombination Walzenbrecher oder Walzenmühle mit einem Siebgranulator.

- Die so herstellbaren Additivgranulate basierend auf einzelnen Additiven oder Additivgemischen eignen sich zur Stabilisierung von organischen Polymeren gegen thermischen, oxidativen oder lichtinduzierten Abbau. Sie lassen sich in an sich bekannter Weise in Polymere,
10 z. B. Thermoplaste, insbesondere Duroplaste, z.B. auf der Basis Polyolefine, Polyester, Polystyrole, Polyacrylate, Polyurethane, Polyamide usw. nach bekannten Verfahren einarbeiten. Die Granulate sind auch für die Herstellung sogenannter Vormischungen geeignet.

- Die folgenden Beispiele illustrieren die Anwendbarkeit und Ausführbarkeit des Verfahrens
15 gemäss der vorliegenden Erfindung:

Beispiel 1

- 50 Teile IRGANOX 1010 (Pentaerythritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]) und 50 Teile IRGANOX 1098 (N,N'-Hexan-1,6-diyli-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid]) werden in einem Chargen-Mischer homogen gemischt. Die Mischung wird
20 mittels eines Dosiergerätes volumetrisch bei einem Durchsatz von 50 kg/h einem Konti-Kneter (Typ PR100 7D) zugeführt. Der Kneter ist auf 100°C temperiert (Einlauf gekühlt auf 20°C; Welle 110°C). Die Massetemperatur beträgt 95°C. Bei einer Wellendrehzahl von 45 Upm (100 Upm = 150 kg/h) wird das Produkt durch eine Schlitzdüse (Dimension 40x6 mm) extrudiert. Der Materialstrang wird über eine gekühlte Rutsche (20°C) zwei gekühlten (20°C)
25 Quetschwalzen zugeführt. Die Quetschwalzen walzen den Produktstrang in plastischem Zustand (1 000 bis 10 000 cPas) zu einem 2 mm dünnen, ca. 10-15 cm breiten Band, welches auf ein gekühltes Metallband abgelegt wird (Sandvikkühlband; Wirkbreite 250 mm; Wirklänge 4000 mm). Über dem Kühlband sind zwei Prägewalzen angebracht, welche in das noch
plastische Produktband eine Rhombenstruktur einprägen. Nach der Prägung härtet das geprägte Produktband auf dem Kühlband aus und zerbricht am Ende des Bandes in grobe Stücke. Die geprägten Bruchstücke werden in einem Siebgranulator (Frewitt Typ: GLA-ORV-0215; Sieb 4mm) entlang der Prägelinien in Granulate gebrochen. Anschließend siebt man den Feinanteil ab. Das so hergestellte erfindungsgemäße Granulat hat eine gleichmäßige Form und weist günstige Schüttguteigenschaften (Tabelle 1) auf.

Tabelle 1

Korngröße kleinste Länge	1,0 mm
Korngröße größte Länge	3,0 mm
Lose Schüttdichte	514 g/l
Rieselzeit (t_{R15}/t_{R25}) ²⁾	9 sec/ 2 sec
Böschungswinkel (Düse 15 / 25mm) ¹⁾	41°/ 34°
Staubemission (5 Min) ³⁾	0,11 %

¹⁾ gemäss ISO 4324; ²⁾ gemäss DIN 53492; ³⁾ gemäss Heubachttest

Beispiel 2

- 100 Teile IRGANOX 1010 werden volumetrisch bei einem Durchsatz von 100 kg/h mittels ei-
5 nes Dosiergerätes einem Konti-Kneter (Typ PR100 7D) zugeführt. Der Kneter ist auf 90°C
(Einlauf gekühlt 20°C; Welle 90°C) temperiert. Die Massetemperatur beträgt 70°C. Bei einer
Wellendrehzahl von 45 Upm wird das Produkt durch eine Runddüse (Durchmesser 24 mm)
extrudiert. Der Materialstrang wird über eine gekühlte Rutsche (20°C) zwei gekühlten (20°C)
Quetschwalzen zugeführt. Die Quetschwalzen walzen den Produktstrang in plastischem Zu-
10 stand (1 000 bis 5 000 cPas) zu einem 2 mm dünnen, ca. 10-15 cm breiten Band, welches
auf ein gekühltes Metallband abgelegt wird (Sandvik Kühlband; Wirkbreite 250 mm; Wirklänge
4000 mm). Über dem Kühlband sind zwei Prägewalzen angebracht, welche in das noch
plastische Produktband eine Rhombenstruktur einprägen. Nach der Prägung härtet das ge-
prägte Produktband auf dem Kühlband aus und zerbricht am Ende des Bandes in grobe Stü-
15 cke. Die geprägten Bruchstücke werden in einem Siebgranulator (Frewitt Typ: GLA-ORV-
0215; Sieb 4mm) entlang der Prägelinien in Granulate gebrochen. Anschließend wird der
Feinanteil abgesiebt. Das so hergestellte erfindungsgemäße Granulat hat eine gleichmäßige
Form und weist günstige Schüttguteigenschaften auf (Tabelle 2), insbesondere im Vergleich
zu dem eingesetzten Pulver.

Tabelle 2

Korngröße kleinste Länge	2,2 mm
Korngröße größte Länge	5,5 mm
Lose Schüttdichte	534 g/l
Rieselzeit (t_{R15}/t_{R25}) ²⁾	37 sec / 3 sec
Böschungswinkel (Düse 15 / 25mm) ¹⁾	38° / 31°
Staubemission (5 Min) ³⁾	0,065 %

¹⁾ gemäss ISO 4324; ²⁾ gemäss DIN 53492; ³⁾ gemäss Heubachtest

Beispiel 3

- 5 5,2 Teile IRGANOX®1010, 25,8 Teile Calciumstearat-Pulver (Calcium Stearate DW®; FACI, IT) und 69 Teile TINUVIN®622 (Butanedioic acid dimethyl ester, polymer with 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidineethanol) werden in einem MTI Mischer homogen gemischt. Die Mischung wird bei einem Durchsatz von 100 kg/h mittels eines Dosiergerätes volumetrisch einem Konti-Kneter (Typ PR100 7D) zugeführt. Der Kneter ist auf 60°C temperiert
- 10 (Einlauf gekühlt 20°C; Welle 60°C). Die MasseTemperatur beträgt 50°C. Bei einer Wellendrehzahl von 45 Upm wird das Produkt durch eine Runddüse (Durchmesser 24 mm) extrudiert. Der Materialstrang wird über eine gekühlte Rutsche (20°C) zwei gekühlten (20°C) Quetschwalzen zugeführt. Die Quetschwalzen walzen den Produktstrang in plastischem Zustand (1'000 bis 5'000 cPas) zu einem 2mm dünnen ca. 10-15 cm breiten Band, welches auf
- 15 ein gekühltes Metallband abgelegt wird (Sandvikkühlband; Wirkbreite 250 mm; Wirklänge 4000 mm). Über dem Kühlband sind zwei Prägewalzen angebracht, welche in das noch plastische Produktband eine Rhombenstruktur einprägen. Nach der Prägung härtet das geprägte Produktband auf dem Kühlband aus und zerbricht am Ende des Bandes in grobe Stücke. Die geprägten Bruchstücke werden in einem Siebgranulator (Frewitt Typ: GLA-ORV-
- 20 0215; Sieb 4mm) entlang der Prägelinien in Granulate gebrochen. Anschließend wird der Feinanteil abgesiebt. Das so hergestellte erfundungsgemäße Granulat hat eine gleichmäßige Form und weist günstige Schüttguteigenschaften auf (Tabelle 3), insbesondere im Vergleich zum eingesetzten Pulver.

Tabelle 3

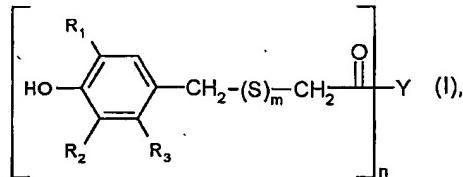
Korngröße kleinste Länge	3,3 mm
Korngröße größte Länge	6,6 mm
Lose Schüttdichte	537 g/l
Rieselzeit (t_{R15}/t_{R25}) ²⁾	40 sec/ 3 sec
Böschungswinkel (Düse 15 / 25mm) ¹⁾	45°/ 33°
Staubemission (5 Min) ³⁾	0,00 %

¹⁾ gemäss ISO 4324; ²⁾ gemäss DIN 53492; ³⁾ gemäss Heubachtest

Patentansprüche

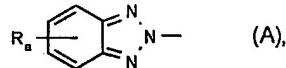
1. Verfahren zur Herstellung eines staubarmen Granulats von Polymeradditiven oder Polymeradditivgemischen, dadurch gekennzeichnet dass man die granulatbildenden Polymeradditive vermischt, die Mischung in eine formbare Masse überführt und durch eine Öffnung presst, die vorgeformte strangförmige ausgesetzte Masse abkühl und in noch formbaren Zustand durch Walzen, Prägen, Abkühlen und Brechen zu Granulaten ausformt.
- 5 2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man als granulatbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive der Formel:

10



vermischt, worin unabhängig voneinander einer von R₁ und R₂ Wasserstoff, einen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₁₈Alkyl, Phenyl, (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl, (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl-C₁-C₃alkyl, C₅-C₁₂Cycloalkyl und (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃C₅-C₁₂cycloalkyl oder eine Gruppe der Teilformel

15



bedeuten, worin R_a Wasserstoff oder einen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄Alkyl, Halogen und Sulfo darstellt;

20

und der andere einen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₁₈Alkyl, Phenyl, (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl, Phenyl-C₁-C₃alkyl, (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃phenyl-C₁-C₃alkyl, C₅-C₁₂Cycloalkyl und (C₁-C₄Alkyl)₁₋₃C₅-C₁₂cycloalkyl oder eine Gruppe der Teilformel (A) mit den für R_a genannten Bedeutungen darstellt;

R₃ Wasserstoff oder Methyl;

m die Zahlen null oder 1; und

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten; wobei,

25

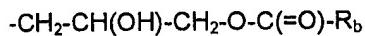
wenn n die Zahl 1 bedeutet,

bedeuten m null oder 1 und Y

die monovalenten Substituenten $-O-Y_1$ oder $-N(-Y_2)_2$, worin

Y_1 C₅-C₄₅Alkyl, C₃-C₄₅Alkyl unterbrochen durch mindestens ein Sauerstoffatom,
C₅-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₁₂Alkenyl,

- 5 einen Substituenten der Teilformel



mit den Bedeutungen Wasserstoff, C₁-C₈Alkyl, C₃-C₅Alkenyl oder Benzyl für R_b,

einen Substituenten der Teilformel

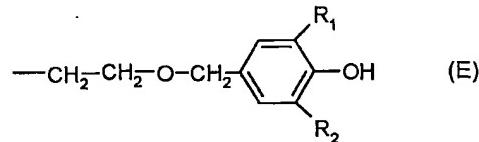


- 10 mit den Bedeutungen Wasserstoff, C₁-C₂₄Alkyl, C₅-C₁₂Cycloalkyl oder Phenyl für R_c,
einen Substituenten der Teilformel



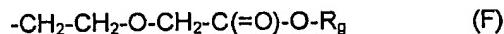
mit den Bedeutungen Wasserstoff oder Methyl für einen von R_d und R_e und Methyl für
den anderen und Wasserstoff oder C₁-C₂₄Alkyl für R_f,

- 15 einen Substituenten der Teilformel



mit den weiter vorn für R₁ und R₂ genannten Bedeutungen

oder einen Substituenten der Teilformel



- 20 mit den Bedeutungen Wasserstoff oder C₁-C₂₄Alkyl für R_g; und

Y₂ Hydroxy-C₂-C₄alkyl bedeuten; oder,

wenn n die Zahl 2 bedeutet,

bedeuten m null und Y

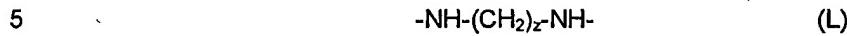
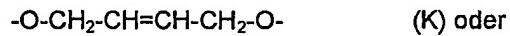
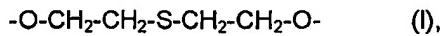
eine bivalente Gruppe der Teilformeln

- 25 $-\text{O-C}_x\text{H}_{2x}\text{-O-} \quad (\text{G}),$

mit der Bedeutung ganze Zahl von 2 bis 20 für x,



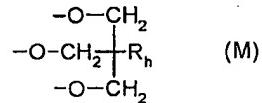
mit der Bedeutung ganze Zahl von 1 bis 30 für y,



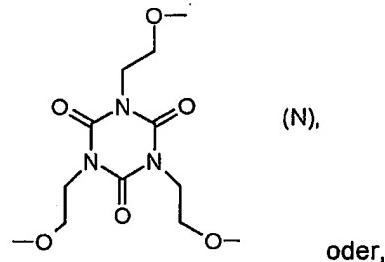
mit der Bedeutung null oder ganze Zahl von zwei bis zehn für z; oder,

wenn n die Zahl 3 bedeutet, bedeuten m null und Y

die trivalenten Gruppen der Teilformeln



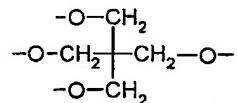
10 mit den Bedeutungen C₁-C₂₄Alkyl oder Phenyl für R_h oder



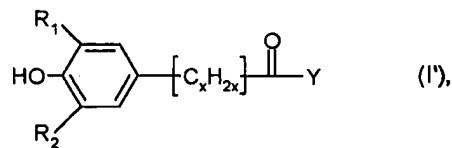
oder,

wenn n die Zahl 4 bedeutet, bedeuten m null und Y

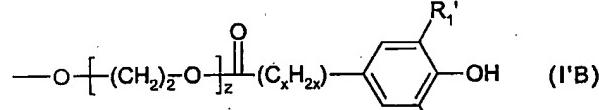
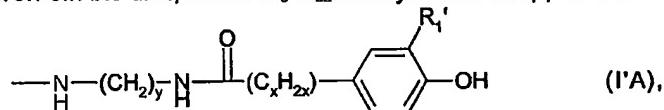
die tetravalente Gruppe der Teilformel



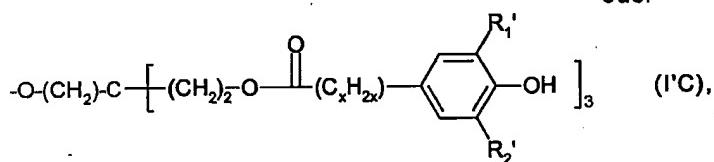
15 3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man als granulatbildende Polymeradditive phenolische Polymeradditive der Formel:



vermischt, worin unabhängig voneinander einer von R₁ und R₂ Wasserstoff oder C₁-C₄alkyl und der andere C₃-C₄alkyl; x null (direkte Bindung) oder eine ganze Zahl von ein bis drei; und Y C₅-C₂₂Alkoxy oder Gruppen der Partialformeln



oder



5

bedeuten, worin unabhängig voneinander einer von R₁' und R₂' Wasserstoff oder C₁-C₄Alkyl und der andere C₃-C₄Alkyl; x null (direkte Bindung) oder eine ganze Zahl von eins bis drei; y eine ganze Zahl von zwei bis zehn und z eine ganze Zahl von zwei bis sechs bedeuten.

- 15 4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man das Gemisch der granulatbildenden Polymeradditive in einem heizbaren Ko-Kneter in eine formbare Masse überführt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man die formbare Masse durch eine Runddüse oder Schlitzdüse aus dem Ko-Kneter presst und die vorgeformte, strangförmige Masse weiterverarbeitet.

20 6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man die plastische, vorgeformte Masse durch Quetschwalzen mit glatter und polierter Oberfläche und anschließend mit linienförmigen Prägungen versehenen Formwalzen bearbeitet.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass man die Formwalzen mit Rillen versieht.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Transport und das Abkühlen und Verfestigen auf einem endlosen Stahlband durchführt.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten der granulatbildenden Polymeradditive in flüssiger oder fester Form oder als Schmelze in den Ko-Kneter dosiert.
- 5 10. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der geprägte Produktteppich in einem Siebgranulator auf Granulatgröße gebrochen wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein technisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung eines staubarmen Granulats von Polymeradditiven oder Polymeradditivgemischen. Man vermischt die granulatbildenden Polymeradditive, überführt die Mischung in eine formbare Masse und presst diese durch eine Öffnung. Die vorgeformte strangförmige ausgepresste Masse wird abgekühlt und in noch formbaren Zustand durch Walzen, Prägen, Abkühlen und Brechen zu Granulaten ausgeformt.